

Ortskurven des elektrischen Widerstandes von galvanischen Zellen

Euler, Joachim

Veröffentlicht in:
Abhandlungen der Braunschweigischen
Wissenschaftlichen Gesellschaft Band 11, 1959,
S.67-81



Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig

Ortskurven des elektrischen Widerstandes von galvanischen Zellen¹⁾

Von Joachim Euler

Vorgelegt von Herrn G. Cario

(Eingegangen am 22. 3. 1958)

Summary: In this paper measurements on galvanic cells are reported which have been carried out with alternating current using a special bridge. This bridge can be used at frequencies from 10 c to 100 kc and for measurements up to 1000 μF and 100 Siemens ($= \Omega^{-1}$). The values obtained of the capacitive and real component of the internal virtual conductivity of the cells are transformed into the corresponding values of resistances. By plotting these in rectangular coordinates the argand diagram in the resistance plain is gained. As far as possible for each diagram a substitut circuit diagram, containing five elements, is given which is discussed in connection with the cell. In this way a simplified but, for the specialist, sufficient picture of the electrical processes inside the cell is obtained — without opening the cell — and separate statements about both electrodes and the electrolyte are gained.

Übersicht: In der vorliegenden Arbeit wird über Messungen mit Wechselstrom berichtet, die mit Hilfe einer besonderen Meßbrücke an galvanischen Zellen durchgeführt worden sind. Die Brücke erlaubt im Frequenzgebiet 5 Hz bis 100 kHz Messungen bis 10 000 μF und 100 Siemens.

Die so erhaltenen Werte für die kapazitive und reelle Komponente der inneren Scheinleitfähigkeit der Zellen werden in die entsprechenden Widerstandsgrößen umgewandelt und dann in ein rechtwinkliges Koordinatensystem eingetragen. So erhält man die Ortskurve in der Widerstandsebene. Nach Möglichkeit wird zu der Ortskurve ein (fünftgliedriges) Ersatzschaltbild angegeben, das dann im Zusammenhang mit der Zelle diskutiert wird. Man erhält damit ein für den Fachmann ausreichendes, wenn auch vereinfachtes Bild der elektrischen Vorgänge in der Zelle und kann — ohne daß die Zelle geöffnet werden muß — getrennte Aussagen über jede der beiden Elektroden und den Elektrolyten gewinnen.

A. Einleitung

Vor zwei Jahren ist die Zink-Braunsteinzelle 90 Jahre alt geworden; Georges Leclanché [16] hat seine erste Publikation 1867 veröffentlicht. In den vielen wissenschaftlichen Arbeiten, die inzwischen über Leclanché-Zellen erschienen sind, haben die Autoren fast alle bekannten naturwissenschaftlichen Methoden angewendet; aber man findet auch heute noch Lücken. So sind z. B. die Innenwiderstände der Zellen nur flüchtig untersucht worden.

Ein konstanter Wechselstrom wechselnder Frequenz wird durch die Zelle geschickt, und man bestimmt, z. B. mit einer Brücke [14], seinen Widerstand nach Betrag und Phase. In ein lineares, rechtwinkliges Koordinatensystem mit gleichen Maßstäben auf beiden Achsen trägt man für jede Frequenz in x-Richtung die reelle, und in positiver y-Richtung die kapazitive Komponente auf. Man erhält dann eine Folge von Punkten, die alle zusammen die sog.

¹⁾ Vorgetragen im Physikalischen Kolloquium der Technischen Hochschule Braunschweig am 21. 1. 1958.

Ortskurve, genaugenommen in der Widerstandsebene bilden. In der Elektrochemie benutzt man Wechselstrommessungen seit *Nernst* [1], *M. Wien* [2] und *Warburg* [3, 4] zur Untersuchung der Doppelschichten an den Grenzflächen von Elektroden und Elektrolyt. Theoretische Arbeiten liegen z.B. von *Warburg* und in neuerer Zeit von *Gerischer* [18] und von *Grahame* [5] vor. Die Methode scheint in den letzten Jahren durch potentio- und galvanostatische Untersuchungen der Ein- und Ausschaltvorgänge in den Hintergrund gedrängt worden zu sein. Sie wird aber heute noch viel verwendet und bietet in der Praxis den Vorteil, leicht überschaubare Ersatzschaltbilder zu liefern.

B. Anwendung von Wechselstrommessungen auf Batterien

Von *Banerji* [6], *W. Müller* [7], *Denina* u. *Frates* [8] und *W. Hübner* [9] sind auch bereits ganze Zellen, also nicht einzelne Elektroden, untersucht worden. Man kann dann Aussagen über die Vorgänge in der Zelle gewinnen, ohne Sonden einzuführen, oder die Zelle öffnen zu müssen. Die Messungen sind aber weder ausreichend genau noch systematisch durchgeführt worden und über die reine Messung von Zelleigenschaften hinaus nicht ausgewertet worden. Die Schwierigkeiten liegen neben der hohen geforderten Genauigkeit vor allem darin, daß man den allgemeinen Fall einer Grenzfläche bzw. Doppelschicht durch ein einfaches, elektrisches Schaltbild nicht beschreiben kann. Tatsächlich ergeben sich aber für die angreifbaren Elektroden eine Reihe von Spezialfällen:

- I. Allgemein bei kleinen Stromstärken, niedrigen Konzentrationen und einfach gebauten Doppelschichten, z. B. Metall in Metallsalzlösungen, lassen sich Ersatzschaltbilder aus frequenzunabhängigen Kapazitäten und Widerständen angeben; als Ortskurven ergeben sich Halbkreise, vgl. Abb. 1. In diesem Falle spielt die Diffusion keine Rolle, die Reaktionsgeschwindigkeit kann, z. B. durch oxydische Deckschichten, begrenzt sein: Deckschichtpolarisation.

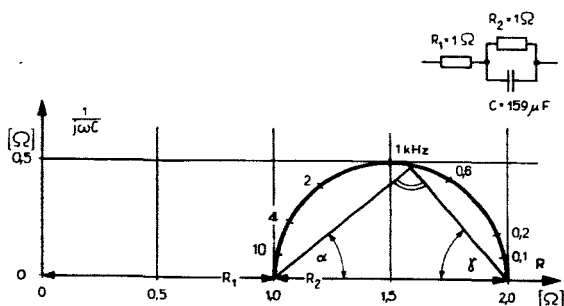


Abb. 1. Ortskurven in der Widerstandsebene für dreigliedriges Schaltbild mit $R_1 = R_2 = 1 \text{ Ohm}$ und $C = 159 \mu\text{F}$. Für die Mittenfrequenz gilt $\omega \cdot C \cdot R_1 = 1$. Für die anderen Frequenzen findet man $\omega = \omega^* \tan \alpha$ bzw. $\omega = \omega^* \cotg \gamma$

Etwas Ähnliches kann — wie ebenfalls schon *Warburg* erkannt hat — auch bei großen Stromdichten auftreten, und zwar dann, wenn die Konzentration so stark verschoben wird, daß die Diffusion einfach nicht mehr nachkommt.

II. Wenn die Diffusion die Geschwindigkeit der Reaktion bestimmt, kommt man nicht mehr mit frequenzunabhängigen Kapazitäten und Widerständen aus, sondern man muß in der Elektrotechnik sonst unbekanntes Bauelement, eine *Warburg-Leitfähigkeit* anwenden. Allerdings hat *W. Bader* [10] gezeigt, daß man durch vielgliedrige *RC*-Ketten solche Warburg-Leitfähigkeiten ersetzen kann. Warburg-Leitfähigkeiten liegen in ihren Eigenschaften zwischen Widerstand und Kondensator, sie haben einen konstanten Phasenwinkel von 45° , und der Betrag ihrer scheinbaren Leitfähigkeit wächst proportional zu $\omega^{1/2}$.

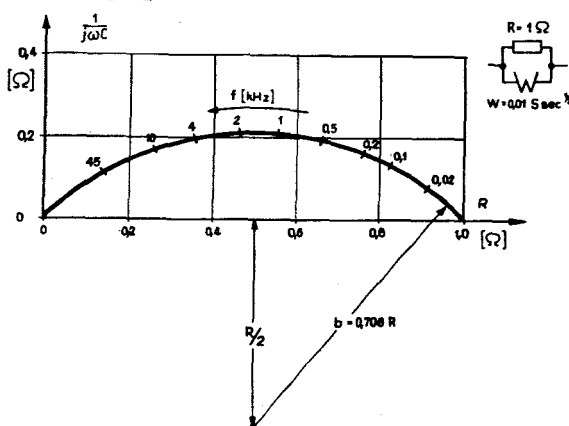
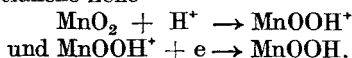


Abb. 2. Ortskurve in der Widerstandsebene für eine Parallelschaltung von $R \approx 1$ Ohm mit einer Warburg-Leitfähigkeit $W = 10$ ($\text{mS sec}^{1/2}$). Der Mittelpunkt des Kreises ist um $R/2$ von der R -Achse aus nach unten verschoben

III. Wenn als Elektrodenreaktion direkt Ionen in das Elektrodengitter eingebaut werden, z. B. bei der Entladung von β -Braunstein (Pyrolusit) in der Salmiak-Leclanché-Zelle



so reichen auch Warburg-Leitfähigkeiten nicht mehr zur Interpretation aus, und man muß dann die von *Grahame* so bezeichneten *X*-Widerstände benutzen. Sie haben noch einen konstanten Phasenwinkel, der in kapazitiver Richtung jeden Wert zwischen 0 und $\pi/4$ annehmen kann. Der Betrag hängt hier jedoch nicht mehr nach einem einfachen Potenzgesetz mit der Frequenz zusammen.

Tabelle 1

Eigenschaften der Bauelemente für Ersatzschaltbilder von Grenzflächen zwischen Elektrode und Elektrolyt

	Phasenwinkel des Scheinwiderstandes	Betrag des Scheinwiderstandes
Ohmsche Leitfähigkeit.	0	konstant
Kapazität	$\pi/2$	proportional zu $1/\omega$
Warburg-Leitfähigkeit.	kapazitiv: $\pi/4$	proportional zu $\omega^{-1/2}$
Grahamesche X-Widerstände	kapazitiv zwischen 0 und $\pi/4$	kein einfacher Zusammenhang

Wenn die Fälle II. oder III. rein vorliegen, ergeben sich ebenfalls Kreisabschnitte, vgl. Abb. 2 und 9, die Mittelpunkte liegen aber von der R -Achse aus in induktiver Richtung verschoben. Die Frequenzen sind symmetrisch um die Frequenz des Maximums verteilt, die Mittenfrequenz ist immer das geometrische Mittel zweier symmetrisch zum Maximum liegender Frequenzen.

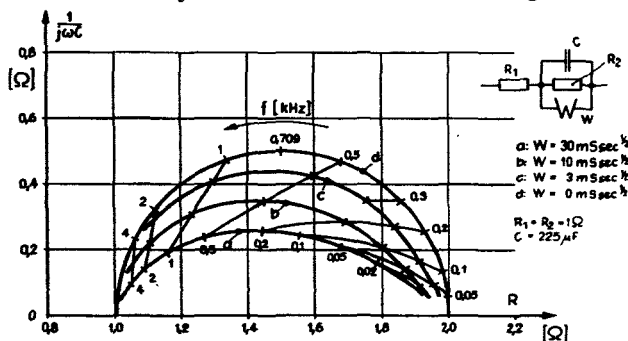


Abb. 3. Einfluß einer parallel geschalteten Warburg-Leitfähigkeit auf das untere Schaltbild in Abb. 1. $R_1 = R_2 = 1 \text{ Ohm}$, $C = 225 \mu\text{F}$, Kurve a: $W = 30$; b: $W = 10$; c: $W = 3$; d: $W = 0 \text{ (mS sec}^{1/2})$. Einige Frequenzen sind durchverbunden

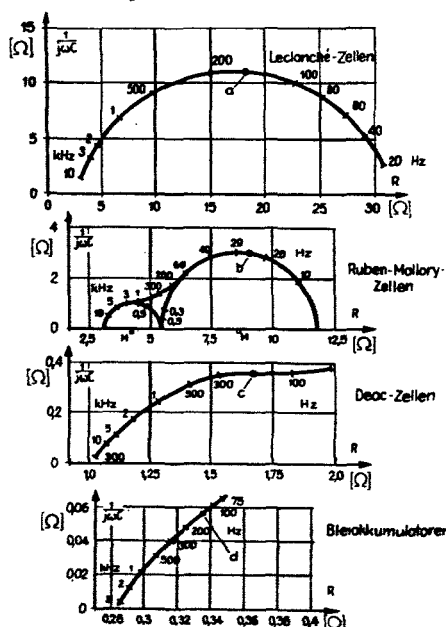


Abb. 4. Beispiele für Ortskurven in der Widerstandsebene, jeweils zwei Zellen antipolar in Reihe

- a) Leclanché-Zelle: Zink-Salmiak-Braunstein, ähnlich Pertrix Nr. 246
- b) Ruben-Mallory-Zelle: Zink-Kalilauge-HgO, ähnlich Mallory EM 625
- c) gasdichte DEAC-Zelle: Cadmium-Kalilauge-NiOOH, ähnlich DEAC 60 DK
- d) Bleiakkumulator: Blei-Schwefelsäure-PbO₂, ähnlich Bulag RL 4

a) bis c) sind gleich große Knopfzellen mit etwa 1 cm^3 Volumen, d) hat $0,4 \text{ cm}^3$. Man beachte, daß bei b) bis d) die Nullpunkte der R -Achsen unterdrückt sind. Die angeschriebenen Zahlen bedeuten Frequenzen in Hz bzw. kHz

Schaltet man aber z. B. eine Warburg-Leitfähigkeit, einen Kondensator und einen Widerstand parallel, so werden die Ortskurven flacher und unsymmetrisch, wie man aus Abb. 3 entnehmen kann.

C. Experimentelle Ergebnisse

Abb. 4 zeigt die an einigen galvanischen Systemen gewonnenen Ortskurven in der Widerstandsebene. Wir können zur Zeit die Ortskurven für neutrale und alkalische Zink-Braunsteinzellen deuten.

I. Alkalische Zink-Braunsteinzellen

1. Die Zelle ist nach Abb. 5 konstruiert. Die negative Elektrode wird aus einem Metallpulver gepreßt, das im wesentlichen aus Zink und Quecksilber besteht. Als Elektrolyt ist eine nahezu mit Zinkat gesättigte, etwa 30 %ige Natronlauge in Faserstoffe aufgesaugt. Der Depolarisator besteht aus Braunstein, rotem HgO und etwa 10 % Graphit; wir schätzen das Porenvolumen der negativen Elektroden auf etwa 30 % und der positiven Elektroden auf etwa 50 %. Die Zellen wurden uns von *Herbert* [11] freundlicherweise zur Verfügung gestellt. Das System ist zum ersten Mal von *Yai* [12] und einige Jahre später von *Achenbach* [13] beschrieben worden, aber erst die Arbeiten von *Herbert* haben zu einer technisch verwertbaren Form geführt. Die Zelle hatte 22 mm Durchmesser und war 6 mm dick. Das Ergebnis der Brückenmessung an zwei entgegengesetzt hintereinander geschalteten Zellen ist in Abb. 6 angegeben. Man erkennt deutlich den Aufbau der Ortskurven aus zwei verschieden großen Halbkreisen mit den Mittenfrequenzen 162 bzw. 5 kHz. In Abb. 6 ist zugleich ein fünfgliedriges Ersatzschaltbild angegeben, das die Kurve recht genau interpretiert. Aus Vergleichsmessungen wissen wir, daß der große Halbkreis zum Zink, der kleine zur positiven Elektrode gehört. Der einzelne Serienwiderstand wird zum größten Teil vom Elektrolyten verursacht.
2. Die Zinkelektrode ist aus Pulver von rund 0,3 mm Körnung gepreßt. Unter Einrechnung von etwa 30 % Porenvolumen erhält man in der Tablette von rund 18 mm Durchmesser und 0,7 mm Dicke eine scheinbare Oberfläche der Metallkörner von etwa 28 cm^2 . Das bedeutet eine Oberflächenkapazität von rund 35 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$, d. h. eine befriedigende Größenordnung.¹⁾
3. Die gleiche Berechnung darf man für die positive Elektrode nicht anstellen, weil nicht die ganze Tablette von vornherein Strom führt, d. h. am Übergang des elektronischen zum Ionenstrom beteiligt ist. Man kann aber eine interessante Abschätzung über den an der Stromlieferung beteiligten Teil der positiven Tablette durchführen. Schon seit *Leclanché* weiß man, daß die Verteilung der Depolarisationsstromdichte innerhalb der positiven Elektrode vom Verhältnis der ionischen und elektronischen Leitfähigkeit abhängt. Neuere Arbeiten von *Coleman* [15] und *Euler* [19] haben die Verhältnisse geklärt. Danach ist zu erwarten, daß in den mit Graphit gemischten

¹⁾ Inzwischen haben genauere Untersuchungen ergeben, daß

1. Das Porenvolumen nur etwa 10 bis 15 % beträgt,
2. die Oberflächenkapazität etwa 24 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ ist und
3. die Zinktablette nur in einer Dicke von 0,4 bis 0,5 mm arbeitet.

Depolarisatoren der alkalischen Zellen zunächst eine dünne Zone Strom führt, die bei Braunstein etwa 5 bis 10% der gesamten Tablettendicke ausmacht. Während der Entladung wandert diese Zone unter gleichzeitiger starker Abflachung durch die ganze Schichtdicke. Das HgO kann wegen seines um 120 mV niedrigen Potentials erst Strom übernehmen, wenn das Braunsteinpotential bereits etwas abgesunken ist. Dann wandert eine zweite Zone hinter der ersten her, in der das HgO entladen wird. Bei unseren Versuchen ist sicher kein HgO an der Depolarisation beteiligt gewesen, weil bei einer Belastung mit 10 mA Wechselstrom an der ganzen Zelle nur eine Spitzenspannung von 4,8 mV auftritt. Wir betrachten deshalb nur den Braunstein. Tabelle 2 gibt die zur Berechnung erforderlichen Größen für die positive Tablette der alkalischen Zelle 900 CH an, die den Abbildungen 5 und 6 zugrunde liegt.

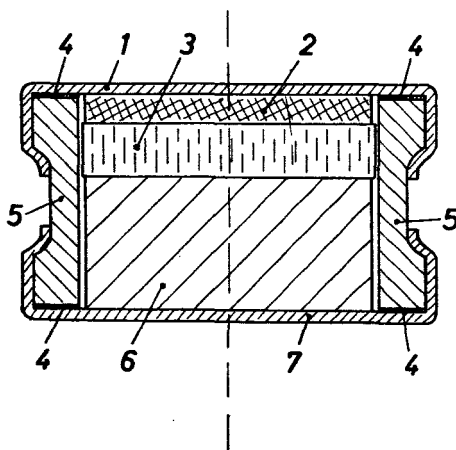


Abb. 5. Aufbau der alkalischen Zelle Ray-O-Vac 900 CH nach Herbert (11), Prinzipskizze

- 1 verzinnte Stahlkappe auf der negativen Seite
- 2 Anode aus Zinkpulver
- 3 Elektrolyt in Papier aufgesaugt
- 4 Dichtungsringe
- 5 Kunststoffring
- 6 Depolarisator aus Braunstein, HgO und Graphit
- 7 Stahlkappe auf der positiven Seite

Tabelle 2

Experimentelle Eigenschaften der positiven Elektrode in der Zelle
ähnlich 900 CH

Durchmesser	1,88 cm \varnothing
Dicke	0,27 cm
Volumen	0,75 cm ³
Porenvolumen, mit Elektrolyt gefüllt	rund 50%
Korngröße des Braunsteins im Mittel	60 μm
Vom Braunstein eingenommenes Volumen	0,20 cm ³
Gesamte scheinbare Oberfläche der Braunkörner ...	49,8 cm ²

Kapazität der positiven Elektrode nach Abb. 6

für zwei Zellen in Serie 47 μF
für eine Zelle 94 μF

Mit einer Oberflächenkapazität von $30 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ erhält man eine an der Depolarisation beteiligte Oberfläche von rund $3,1 \text{ cm}^2$ oder etwa 6,2 % der vorhandenen Oberfläche, d. h. bei gleichmäßiger Verteilung der Körner auch von rund 6 % der Schichtdicke. Bei einer gesamten Dicke der Tablette von 2,7 mm ist die depolarisierende Zone nach unseren Messungen also 0,17 mm dick.

4. Enthält die positive Elektrode nur HgO , so ergeben sich nach Abb. 4b ganz ähnliche Verhältnisse. In Tabelle 3 sind die zugehörigen Daten angegeben.

Mit $30 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ erhält man für die an der Depolarisation beteiligte Fläche rund $2,3 \text{ cm}^2$ oder 0,44 % der vorhandenen Oberfläche. Hier trägt also nach unseren Messungen nur eine sehr dünne Zone von etwa $11 \mu\text{m}$ Dicke den Strom. Da die Reduktion von HgO (Dichte $11,2 \text{ g}/\text{cm}^3$) zu Hg (Dichte $13,6 \text{ g}/\text{cm}^3$) mit einer Volumenverminderung verbunden ist, kann man HgO -Tabletten sehr hart pressen, wobei Drücke von über $2000 \text{ kg}/\text{cm}^2$ angewendet werden. Der Strom muß dann an der Oberfläche ansetzen, weil keine Kanäle für eindringende Ionen vorhanden sind. In dem Maße, wie das HgO verbraucht wird, öffnen sich dann Schrumpfungsrisse, und die Depolarisation kann in die Tablette vordringen.

Tabelle 3

Experimentelle Eigenschaften der positiven Elektrode in der Zelle
ähnlich RM 625

Durchmesser	11 mm \varnothing
Dicke	2,5 mm
Volumen	$0,24 \text{ cm}^3$
Porenvolumen, mit Elektrolyt gefüllt	rund 10 %
Korngröße des HgO im Mittel	$25 \mu\text{m}$
Vom HgO eingenommenes Volumen	$0,15 \text{ cm}^3$
Gesamte scheinbare Oberfläche der HgO -Körner	528 cm^2

Mittenfrequenz der positiven Elektrode nach Abb. 4b: 2 kHz

Widerstand der positiven Elektrode

für zwei Zellen in Serie	2,3 Ohm
für eine Zelle	1,15 Ohm

Kapazität der positiven Elektrode

für zwei Zellen in Serie	$34,5 \mu\text{F}$
für eine Zelle	rund $70 \mu\text{F}$

5. Wie wir in einer neueren Arbeit zeigen konnten [20], lassen sich aus der Form der Ortskurven weitgehende Schlüsse auf die Art der Polarisation ziehen. Für die verschiedenen Braunsteinmodifikationen ergeben sich an porösen Elektroden, die mit Ruß als Leitmittel allerdings wesentlich poröser waren, als die hier verwendeten, relativ unterschiedliche Typen der Hemmung. So findet man an β -Braunstein im wesentlichen einen Mechanismus, dessen Geschwindigkeit durch den Einbau von H^+ -Ionen in das Pyrolusitgitter bestimmt wird. α - und γ -Braunsteine dagegen zeigen in der Hauptsache Konzentrationspolarisation, wobei feindisperse, chemisch hergestellte Produkte die Beteiligung von Durchtrittswiderständen bis zu einer Höhe von

50% der Gesamthemmung erkennen lassen. Wasserärmere γ -Braunsteine sind außerdem von einer vorgelagerten Reaktion abhängig, die wahrscheinlich in einer Wasseranlagerung besteht.

Die hier in Abb. 6 wiedergegebene Messung läßt sich nur mit Vorsicht interpretieren, weil für die positive Elektrode bei Messungen an vollständigen Zellen nur eine mäßige Meßgenauigkeit resultiert, die sicherlich wesentlich

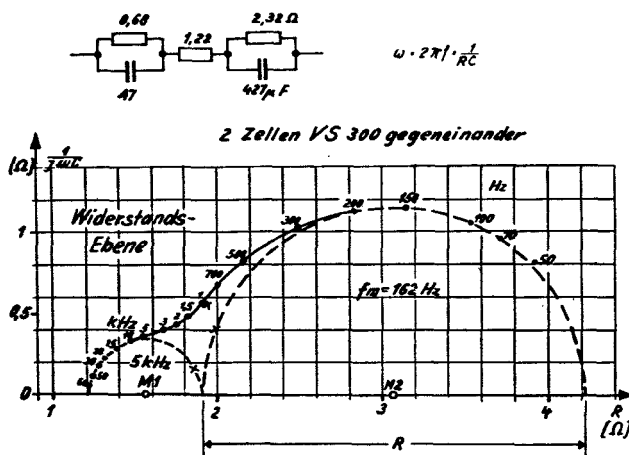


Abb. 6. Ortskurve der in Abb. 5 gezeigten alkalischen Primärzelle, Durchmesser 22 mm, Dicke 6 mm, die Kurve gilt für zwei antipolar in Reihe geschaltete Zellen, für eine Zelle müssen die Kapazitäten verdoppelt, die Widerstände halbiert werden. Meßstrom etwa 10 mA effektiv. Die eingezeichneten Kreuze gehören zu 1 kHz auf den beiden Halbkreisen

geringer ist, als die Meßgenauigkeit, mit der Einzelelektroden untersucht werden können. Trotzdem dürfte die Ortskurve im wesentlichen für Widerstandspolarisation mit geringfügiger Beteiligung von Konzentrations- bzw. Einbaupolarisation sprechen. Dieses Ergebnis ist, wie sich inzwischen klären ließ, auf die Anwesenheit von HgO zurückzuführen, ohne das sich wesentlich flachere Ortskurven ergeben. Die Einwirkung kann nicht elektrochemischer Natur sein, wie bereits oben ausgeführt, weil der Unterschied der Ruhepotentiale das verbietet. Wahrscheinlich handelt es sich um mechanische Schichten.

Die gepreßten HgO-Elektroden zeigen ebenfalls fast reine Durchtrittspolarisation.

6. Die nicht von Kapazitäten überbrückten Widerstände in Abb. 4b und Abb. 6 dürften im wesentlichen auf die begrenzte Leitfähigkeit des Elektrolyten zurückzuführen sein.

Tab. 4 gibt einige Einzelheiten für die Zellen ähnlich 900 CH und ähnlich RM 625 wieder. Wie man erkennt, sind die experimentell gefundenen Werte um einen Faktor 1,5 bis 2 höher, als die für den klaren Elektrolyten berechneten Werte. Der Elektrolyt ist aber in einen Faserstoff aufgesaugt, enthält vielfach ein Gelierungsmittel, und die Zelle RM 625 weist oft noch einen besonderen Separator, eine ionendurchlässige Folie auf.

Diese zum Festlegen des Elektrolyten und für den Kontaktdruck erforderlichen Maßnahmen erhöhen den Widerstand des Elektrolyten beträchtlich, so daß die Faktoren zwischen den gemessenen und den für klaren Elektrolyten berechneten Widerständen durchaus in der Höhe zu erwarten sind, wie sie Tabelle 4 angibt.

Tabelle 4
Einzelheiten zum Elektrolyten der alkalischen Zellen¹⁾

	ähnlich 900 CH nach Abb. 6	ähnlich RM 625 nach Abb. 4b
spezifischer Widerstand in den Zellen		
Schichtdicke	1,9	1,9 mm
Fläche	2,78	0,95 cm ²
Widerstand für eine Zelle	0,60	1,55 Ohm
spezifischer Widerstand	8,8	7,7 Ohm cm
spezifischer Widerstand des blanken Elektrolyten		
30% NaOH: 5,0 Ohm. cm		
30% NaOH mit Zinkat	etwa 7,0	
40% KOH: 2,2 Ohm. cm		
40% KOH mit Zinkat	etwa	3,3 Ohm. cm
Durch Separator, Verdicker, Elektrolytträger und trockene Stellen hervorgerufene Widerstandser- höhung, angegeben als Faktor:	1,25	2,35

II. Zink-Salmiak-Braunsteinzellen

- Die untersuchten Zellen waren klassische Leclanché-Rundzellen mit ungewickelten Puppen und pastiertem Elektrolyten. Sie hatten die Abmessungen der sog. Monozellen mit 33 mm Durchmesser und 58 mm Höhe und waren nach einer vereinfachten Rezeptur aufgebaut. Die Ergebnisse können jedoch als typisch für alle Zellen dieser Art angesehen werden. Abb. 7a zeigt die Ortskurve für zwei antipolar in Reihe geschaltete Zellen. Man erhält einen nahezu reinen Halbkreis; auch die Frequenzverteilung läßt sich durch ein dreigliedriges Schaltbild erklären. Diese Tatsache ist darauf zurückzuführen, daß die Ortskurve hier fast völlig durch die negative Elektrode und den Elektrolyten bestimmt wird, während die positive Elektrode nur einen sehr kleinen Beitrag liefert. Unsymmetrien sind an der Kurve nicht zu erkennen, so daß weder der Einfluß von Warburg-Leitfähigkeiten, noch von X-Widerständen vorzuliegen scheint. Tatsächlich ist bekannt, daß Zink im Salmiakelktrolyten nur Deckschichten-Polarisation zeigt, so daß nach dem in B. I. Gesagten Halbkreise zu erwarten sind. Aus der Kurve, die an ganzen Zellen gemessen ist, kann man natürlich a priori nicht entscheiden, ob der Anteil der positiven Elektrode verschwindend klein ist, oder ob er zufällig die gleiche Zeitkonstante RC hat, wie die negative Elektrode. Auch dann ergibt sich ja nach Abb. 8, Kurve c, ein einheitlicher Halbkreis.

¹⁾ Die in Tab. 2 bis 4 sowie Abb. 4 und 6 angegebenen Werte stammen aus einzelnen Messungen an Zellen, die z. T. für Versuchszwecke besonders gebaut worden sind. Sie können also von den Verhältnissen, die in kommerziellen Zellen gleicher Bezeichnung vorliegen, durchaus abweichen.

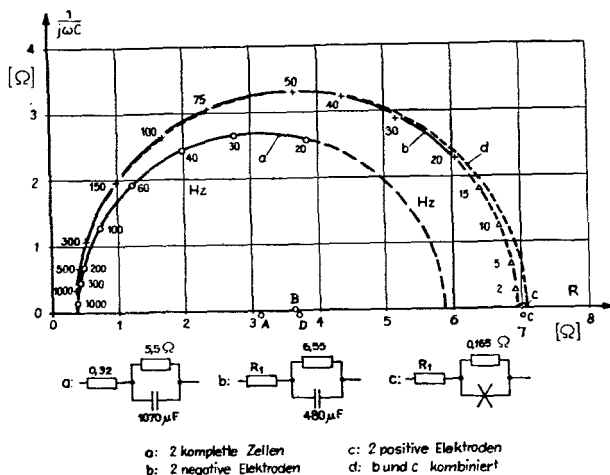


Abb. 7. a) Ortskurve zweier antipolar in Reihe geschalteter Rundzellen des Systems Zink-Salmiak-Braunstein mit 33 mm Durchmesser und 58 mm Höhe

b) zwei Zinkflächen

c) zwei positive Elektroden

d) aus b) und c) zusammengefaßt

Die Kreismittelpunkte, A, B, C und D, sind ebenfalls eingezeichnet. R_1 aus den Messungen am Zink und an den Braunelektroden wird nicht benutzt und durch R_1 aus Kurve a) ersetzt

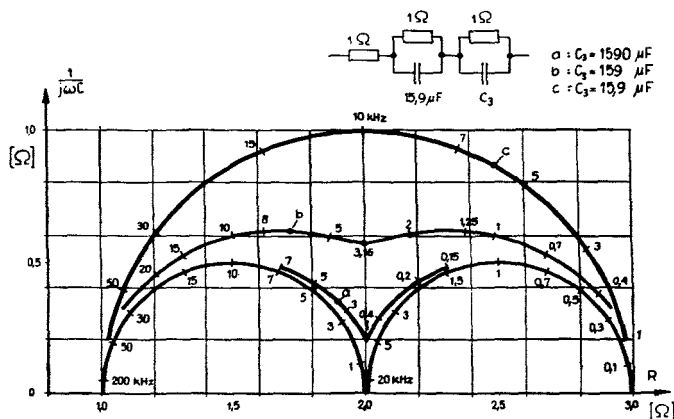


Abb. 8. Ortskurven fünfgliedriger Ersatzschaltbilder für drei Fälle. Unten sind die erzeugenden Halbkreise eingezeichnet. Jeder Halbkreis entsteht durch Parallelschalten eines Kondensators mit einem Widerstand. Die Frequenzskala des rechten Halbkreises gilt für Fall b). In allen Fällen hatte der linke Halbkreis $f_m = 10 \text{ kHz}$; $R_1 = 1 \text{ Ohm}$; $C_2 = 15.9 \text{ } \mu\text{F}$. Für den rechten gilt

Kurve a) $f_m = 0.1 \text{ kHz}$	$R_1 = 1 \text{ Ohm}$	$C_1 = 1590 \text{ } \mu\text{F}$
b) 1 kHz	1 Ohm	$159 \text{ } \mu\text{F}$
c) 10 kHz	1 Ohm	$15.9 \text{ } \mu\text{F}$

2. Deshalb sind Messungen an Versuchszellen durchgeführt worden, die entweder nur zwei negative oder nur zwei positive Elektroden enthielten. In Abb. 7 b und 7 c sind die experimentell gewonnenen Kurven für je zwei negative und positive Elektroden gleichfalls gezeichnet. Die Kurven sind

bis etwa 30 Hz herunter gemessen und dann extrapoliert. Am Zink ergibt sich demnach auch im Salmiakelktrolyten ein reiner Halbkreis. Die Frequenzverteilung weicht ebenfalls nur unwesentlich von der erwarteten ab. Fügt man die Kurven 7b und 7c zusammen, so sind allerdings die Absolutwerte von R und C für diese rechnerische Kombination 7d gegenüber der kompletten Zelle 7a verändert: man erhält nach 7d: $27 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ und $R = 3,3 \text{ Ohm}$ gegenüber $51 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ und $2,75 \text{ Ohm}$ an der kompletten Zelle. Hier dürfte aber der Wert von $51 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ für die Oberflächenkapazität sehr hoch liegen. Evtl. könnte eine Verfälschung bei der Extrapolation der Kurve a in Abb. 7 aufgetreten sein; sie kann aber den großen Unterschied nicht erklären. Weiter hat der Zinkbecher Ziehriefen, die zu einer größeren Oberfläche führen, während die glatten Einzelelektroden aus gewalztem Blech bestanden. Schätzt man die Oberflächenvergrößerung vorsichtig auf 40 %, so erhält man für Kurve a in Abb. 7 den reduzierten Wert von $36 \mu\text{F}/\text{cm}^2$, der nunmehr durchaus annehmbar erscheint. Quantitative Übereinstimmung zwischen den Kurven 7a und 7d ist im übrigen deshalb nicht zu erwarten, weil der Elektrolyt in der normalen Zelle mit der porösen, positiven Elektrode in Wechselwirkung tritt, was nicht geschehen kann, wenn er allseitig von Zinkblech umgeben ist. Dadurch treten Veränderungen im p_{H} -Wert auf, die Salzkonzentration ist gleichfalls verändert. Die Abweichungen waren also zu erwarten. Sie zeigen zugleich, daß quantitative Messungen an Einzelelektroden nur mit Vorsicht auf komplette Zellen übertragen werden dürfen.

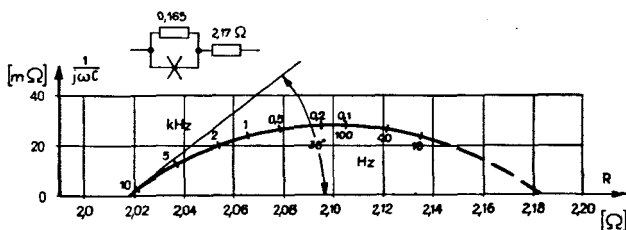


Abb. 9. Ortskurve zweier positiver Elektroden, sog. Puppen, in einem Salmiak-Chlorzink-Elektrolyten. Man erkennt den großen vorgeschalteten Elektrolytwiderstand, der durch den Aufbau des Versuchsgefäßes bedingt war. Der Verlauf der Kurve ist flach, der Frequenzgang nur klein. Der Punkt für 10 Hz ist extrapoliert. Die Kurve ist symmetrisch, also nicht durch Parallelschaltung von Warburg-Widerstand und Kondensator zu erklären

3. Abb. 8 zeigt die Ortskurve zweier positiver Elektroden in der Widerstandsebene. Man erkennt, wie klein der Widerstand der positiven Elektrode ist: $R = 0,165 \text{ Ohm}$. Der komplexe Anteil läßt sich durch einen *Grahameschen* X-Widerstand mit einem konstanten Phasenwinkel von 38° und einer relativ geringen Frequenzabhängigkeit des Betrages erklären, der dem Ohmschen Widerstand von $0,165 \text{ Ohm}$ parallel geschaltet ist. Nach *Grahame* ist dann der unmittelbare Einbau von Ionen aus der Lösung in das Gitter der Elektrodensubstanz zu erwarten. Das ist nach dem in Abschnitt B. III. Gesagten tatsächlich der Fall. Der Stromtransport in Salmiakzellen erfolgt hauptsächlich durch H^+ - und Zn^{++} -Ionen. Beide können unmittelbar und vielfach ohne Schwierigkeiten in das Gitter des $\beta\text{-Mn}_2\text{O}$ eingebaut werden.

Sie bilden dann Manganit MnOOH bzw. Hetärolith $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}$. Beide sind röntgenographisch oder durch Potentialmessungen in teilweise entladenen Zellen nachgewiesen.

In den alkalischen Zellen dagegen besteht eine enge Wechselwirkung zwischen der Alkalilauge und dem Depolarisator. Der Stromtransport erfolgt im wesentlichen durch OH^- -Ionen, die auf der Oberfläche der Körner, vorgebildet werden. In den alkalischen Zellen tritt also keine Einlagerung auf, dagegen sind wegen der Anwesenheit von HgO wahrscheinlich Schichten mit verändertem Aufbau vorhanden, die einen erhöhten Durchtrittswiderstand der positiven Elektrode bedingen.

D. Austauschstromdichte

Die Bereitschaft einer Elektrode zur Stromlieferung kann man durch zwei Größen charakterisieren, den sog. *Polarisationswiderstand* R_P und die *Austauschstromdichte* i_0 . Der Polarisationswiderstand R_P ist die Anfangssteigung der Stromspannungskurve einer Elektrode:

$$R_P = \left(\frac{dU_0}{di} \right)_{\rightarrow 0}$$

Darin ist U_0 die EMK bei Stromfluß, also einschließlich Überspannungen, i ist die Stromdichte. Die Austauschstromdichte ist durch den statistischen Aufbau der Doppelschichten bzw. Ladungswolken vor den Elektroden definiert; sie ist gleich der pro Zeiteinheit in einer Richtung durch die Phasengrenze transportierten Ladung. Zwischen beiden Größen besteht ein enger Zusammenhang:

$$i_0 = \frac{\mathfrak{R} \cdot T}{z \mathfrak{F}} \cdot \frac{1}{F \cdot R_D} ; R_D + R_A = R_P$$

Darin sind:

\mathfrak{R} die Gaskonstante $\mathfrak{R} = 8,317 \text{ Wsec/}^\circ\text{KMol}$

T die Temperatur in $^\circ\text{K}$

z die Wertigkeit der Ladungsträger

\mathfrak{F} das Faradaysche Äquivalent $\mathfrak{F} = 96\,520 \text{ Asec/Äqu.}$

R_D der Durchschnittswiderstand

R_P der Polarisationswiderstand

R_A der Aktivierungsanteil des Durchtrittswiderstandes

F die Fläche der Elektrode

} der Elektrode

Der Aktivierungswiderstand R_A enthält die Einflüsse der Diffusionspolarisation und evtl. vorgeschalteter Reaktionen; er ist im allgemeinen komplex. Da man aus den Wechselstrommessungen nur R_P erhält und die Aufteilung nicht vornehmen kann, lassen sich R_D und damit i_0 — abgesehen von Sonderfällen — nicht angeben. Derartige Sonderfälle liegen vor, wenn sich für die Ortskurven Halbkreise ergeben, d. h. wenn die Ersatzschaltbilder nur R und C enthalten. Dann sind zu den Doppelschichtkapazitäten C reelle Widerstände $R = R_p$ parallel geschaltet; die komplexen Anteile können also

vernachlässigt werden. Daraus folgt, daß die Diffusion keine Rolle spielt. Dagegen können vorgelagerte Reaktionen nicht ausgeschlossen werden, soweit sie rein reelle Widerstände zur Folge haben. Immerhin erscheint es nicht aussichtslos, in unseren Fällen die Austauschstromdichte i_0 zu erhalten; auf jeden Fall findet man eine untere Grenze für i_0 in der richtigen Größenordnung, da R_P größer, aber von gleicher Größenordnung wie R_D ist.

Da die Ortskurven manchmal vom Strom abhängen, muß man R_P auf den Strom $i \rightarrow 0$ extrapolieren. Das ist in einigen Fällen sehr schwierig, weil R_P bei kleinsten Stromstärken wieder absinkt. So ergaben sich an einer Leclanché-Zelle mit 13,3 mm Durchmesser und 47 mm Höhe bzw. 6,5 cm³ Volumen und etwa 13 cm² Elektrodenfläche die in Tabelle 5 angegebenen Werte.

Tabelle 5

Durch die Doppelschichtkapazität der Zinkelektrode überbrückte Widerstände R_2 in Abb. 1 in Abhängigkeit vom Zellen-Wechselstrom. Außerdem ist noch die Summe $R_1 + R_2$ angegeben. Man erkennt, daß der Elektrolytwiderstand R_1 konstant $R_1 = 0,6$ Ohm ist.

Die eingeklammerten Werte sind unsicher

Zellenstrom mA	R_2 Ohm	$R_1 + R_2$ Ohm
Kurzschluß 2,5 A	(0,05)	0,65
1000mA	0,07	0,68
100	0,16	0,76
10	1,40	2,02
1	1,35	1,93
0,1	1,20	1,80
0,01	(0,90)	(1,50)

Diese Erscheinung rührt von der besonderen Form der Polarisationskurve her, vgl. [17], der sich aber bei Stromstärken oberhalb von 10 mA noch der Abbau oxydischer Schichten auf dem Zink überlagert. Nimmt man auf die geschilderten Schwierigkeiten keine Rücksicht, so kann man untere Grenzwerte für die Austauschstromdichte angeben.

Naturngemäß ist der Wert der Austauschstromdichte für eine undefinierte, relativ niedrige Elektrodenbelastung nur gering. In der Praxis interessieren nur die beiden Grenzwerte für sehr kleine und sehr hohe Belastungen. Die „echte“ Austauschstromdichte bei sehr kleinen, praktisch beliebig dicht mit null zusammenfallenden Belastungen spielt eine Rolle bei der Beurteilung der Selbstentladung, soweit sie durch Korrosionsvorgänge hervorgerufen wird. Bei hohen Belastungen in der Nähe des Kurzschlußstromes der Zellen, z. B. bei Zinkelektroden in der Größenordnung von 100 bis 500 mA/cm², wird die Korrosion vielfach stark gefördert, so daß sich dann wesentlich erhöhte Austauschstromdichten ergeben müssen.

Beide Fälle entziehen sich aber zur Zeit noch der Messung. Die angegebenen Werte sind daher nur als Anhaltspunkte anzusehen; sie beziehen sich zumeist auf Belastungen in der Größenordnung von $0,1 \text{ mA/cm}^2$.

Tabelle 6

Austauschstromdichten i_0 bezogen auf die scheinbaren Elektrodenoberflächen und auf die scheinbaren Oberflächen der beteiligten Körner.
Berechnet aus Ortskurven für 10 bzw. 40 mA Wechselstrom

Elektrode	Austauschstromdichte i_0 (mA/cm^2)	
	bezogen auf die Oberfläche der beteiligten Elektrode	Körner
Zink, fließgepreßter Becher, leicht amalgamiert, in Salmiak-Chlorzink-Elektrolyt mit voll ausgebildeter Deckschicht .. Monozelle: 33 mm \varnothing , 58 mm Höhe	0,15 bis 0,45	—
Zink, gepreßte Pulverelektrode, stark amalgamiert, in Natrium-Zinkat-Lauge	3,9	0,4
Crown-Cell: 22 mm \varnothing , 6 mm dick		
Braunstein in Zelle 900 CH entsprechend Abb. 5 und 6, in Natrium-Zinkat-Lauge	27	30
Crown-Cell: 22 mm \varnothing , 6 mm dick		
Braunstein in Salmiak-Elektrolyt	9,2	—
Monozelle: 33 mm \varnothing , 58 mm Höhe		
HgO in Zelle ähnlich RM 625 entsprechend Abb. 4	21	9
Knopfzelle: 15,4 mm \varnothing , 6 mm dick		

Die Werte in Tabelle 6 sind mit allem Vorbehalt angegeben. In Salmiak-Elektrolyt lassen sich die beteiligten Kornoberflächen der Braunsteinelektrode nicht angeben, weil die Doppelschichtkapazität nicht gemessen werden kann.

E. Ausblick

Durch das systematische Beobachten des Ersatzschaltbildes gelingt es, Einblick in die Vorgänge an den Elektroden innerhalb der nicht geöffneten Zellen zu gewinnen. Zusammen mit der Betrachtung der Gleichstromgrößen kann man beurteilen, welche Elektrode die Stromlieferung, die Lagerfähigkeit, die Temperaturfestigkeit usw. begrenzt. An Versuchszellen kann man so die Wirkung neuartiger Zusätze, veränderter Rezepturen usw. studieren.

Herrn Dipl.-Ing. *Klaus Dehmelt*, Frankfurt (Main), und Herrn Dipl.-Ing. *Harald Graf v. Lüttichau*, Reutlingen, sei für die freundliche Mitarbeit besonders gedankt.

Zentral-Laboratorium der ACCUMULATOREN-FABRIK AKTIENGESSELLSCHAFT, Frankfurt (Main), Neue Mainzer Straße 54, im Februar 1958.

Literatur

- [1] *W. Nernst*, Z. f. physikalische Chemie 14 (1894) 653.
- [2] *M. Wien*, Wiedem. Annalen 53 (1896) 67.
- [3] *E. Warburg*, Wiedem. Annalen 67 (1899) 493.
- [4] *E. Warburg*, Annalen der Physik (IV) 6 (1901) 125.
- [5] *D. C. Grahame*, Journ. Electrochem. Soc. 99 (1952) p. 370C bis 385C.
- [6] *B. B. Banerji*, Trans. Faraday Soc. 22 (1926) 122.
- [7] *W. Müller*, Die Kondensatorwirkung des Bleiakкумуляtors, Diss. Hannover 1953.
- [8] *E. Denina, A. Frates*, L'Energia Elettrica 8 (1931) S. 18/126/314/404.
- [9] *W. Hübner*, ETZ 61 (1940) 149—151.
- [10] *W. Bader*, Arch. f. Elektrotechnik 34 (1940).
- [11] *W. S. Herbert*, Journ. Electrochem. Soc. 99 (1952) 190C.
- [12] *S. Yai*, Brit. Pat. 8964 (1903).
- [13] *E. Achenbach*, DRP 265 590 (1912) und DRP 279 911 (1913).
- [14] *J. Euler, H. Graf v. Lüttichau*, Z. f. Elektrochemie 61 (1957) 1196—1199.
- [15] *J. J. Coleman*, Journ. Electrochem. Soc. 98 (1951) 26—30.
- [16] *Georges Leclanché*, Comptes Rendus Paris 83 (1876) 54.
- [17] *J. Euler*, Z. f. Elektrochemie 60 (1956) 1056—1063.
- [18] *H. Gerischer*, Z. f. Physikal. Chemie (Leipzig) 201 (1952) 55—67.
- [19] *J. Euler*, Naturw. 45 (1958) 537—538 und *J. Euler u. W. Nonnenmacher*, Elektrochimica Acta, im Erscheinen.
- [20] *J. Euler*, Vortrag auf der Tagung des Comité International de Thermodynamique et Cinétique Electriques, Wien, September 1959, Veröff. in Vorber.